

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008532185

WPI Acc No: 1991-036269/199105

Improved cure of per-fluoro elastomer(s) - from tetra fluoroethylene  
perfluoroalkyl-polyvinyl polyether and nitrile-contg. cure site monomer,  
using organic peroxide

Patent Assignee: DU PONT DE NEMOURS & CO E I (DUPO )

Inventor: OJAKAAR L

Number of Countries: 009 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
US 4983680	A	19910108	US 88198280	A	19880525	199105 B
EP 424555	A	19910502	EP 89119698	A	19891024	199118 N
CA 2001424	A	19910429				199128 N
JP 3172311	A	19910725	JP 89297766	A	19891117	199136 N
EP 424555	B1	19940105	EP 89119698	A	19891024	199402 N
DE 68912128	E	19940217	DE 612128	A	19891024	199408 N
			EP 89119698	A	19891024	
JP 3134876	B2	20010213	JP 89297766	A	19891117	200111 N

Priority Applications (No Type Date): US 88198280 A 19880525; EP 89119698 A  
19891024; JP 89297766 A 19891117; DE 612128 A 19891024

Cited Patents: EP 11853

Patent Details:

Patent No	Kind	Ln	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 424555	A				

Designated States (Regional): DE FR GB IT NL SE

EP 424555	B1 E	9	C08J-003/24
-----------	------	---	-------------

Designated States (Regional): DE FR GB IT

DE 68912128	E	C08J-003/24	Based on patent EP 424555
-------------	---	-------------	---------------------------

JP 3134876	B2	7	C08F-214/26	Previous Publ. patent JP 3172311
------------	----	---	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): US 4983680 A

Cured perfluoroelastomer compsns. made of polymerised units of tetrafluoroethylene (TFE), perfluoro(alkylvinylether) (I), and a nitrile-contg. monomer (II) (to provide cure sites), are improved when the elastomer is crosslinked with a C-C linkage and is substantially free of triazine linkages (pref. as shown by infrared analysis).

USE/ADVANTAGE - The compsns. are crosslinked using organic peroxides (III) in conjunction with a peroxide co-agent (IV). This method is superior to the method based on trimerisation of CN gps. in (II) to triazine links using toxic organometallic cpds. as catalyst.

The materials show stability in a wide range of environments, including resistance to degradation by water and by ethylenediamine (ED). The excellent tensile properties are substantially retained and long term thermal stability is good. (4pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 424555 B

Cured perfluoroelastomer composition prepared from polymerised units of tetrafluoroethylene, perfluoro (alkylvinylether) and a nitrile-containing monomer, wherein the perfluoroelastomer is crosslinked with a carbon-carbon linkage.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Dwg.0/1

Derwent Class: A14

International Patent Class (Main): C08F-214/26; C08J-003/24

International Patent Class (Additional): C08F-008/00; C08F-216/14;  
C08F-220/42; C08F-259/08; C08L-027/12; C08F-214/26; C08F-216-14

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-172311

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月25日

G 08 F 214/26  
216/14  
259/08  
C 08 J 3/24  
C 08 L 27/12

MKQ  
MKZ  
MQJ  
CEW Z  
LGL

7602-4J  
6904-4J  
7142-4J  
7918-4F  
7445-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 硬化パーフルオロエラストマー類及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-297766

⑰ 出 願 平1(1989)11月17日

⑱ 発 明 者 レオ・オジャカール アメリカ合衆国デラウェア州19707ホットケシン・ジャクリ  
ーンドライブ 8  
⑲ 出 願 人 イー・アイ・デュボ アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケット  
ン・デ・ニモアス・ア ストリート 1007  
ンド・カンパニー  
⑳ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

硬化パーフルオロエラストマー類及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)及びニトリル含有モノマーの重合単位から製造される硬化パーフルオロエラストマー組成物において、該パーフルオロエラストマーが炭素-炭素結合で架橋されていることを特徴とする組成物。

2. 架橋剤が有機過酸化物及び過酸化物協効剤フリーラジカル増進剤を含有してなることを特徴とする、パーフルオロポリマーを反応条件下架橋剤と接触させることによる、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)及びニトリル硬化部位モノマーの重合単位を含有してなる型のパーフルオロポリマーの架橋方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 発明の要約

本発明は有機過酸化物硬化剤で架橋された、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)及び硬化部位モノマーからのパーフルオロエラストマー類、及びそれらの製造方法である。

## 発明の背景

パーフルオロエラストマー類は、高温や化学薬品の攻撃に対して優れた抵抗性が要求とされる様々な適用分野において、長い間用いられてきた。製造体用途に用いられてきたフッ素樹脂の特に顕著なクラスは、テトラフルオロエチレン(TFE)及びパーフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)の如きパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)から製造されたものであった。良好な弾性特性に不可欠の架橋をこれらのポリマー中に生じさせるため、小割合のテトラマーが組み込まれる。ブリッファララ(米国特許第3,682,872号)に記載されたものを含めて、いままで幅広い硬化に言及、このような架橋部位が用いられてきた。

1つの特に望ましいターポリマー (terpolymer) は、TFE、PMVE 及びパーフルオロ (8-シアノ-5-ノナル-3, 6-ジオキサ-1-オクテン) の如きニトリル硬化部位モノマー又は 8CNVE から得られるものである。このフルオロポリマーは、今まではテトラフェニル錫の如き有機金属化合物によって硬化され、そこでは 8CNVE のシアノ官能基が三量化して、トリアジン架橋を形成していた。しかしながら、得られる化合物の高粘性及び低硬化速度が、この架橋物質の加工を困難にしていた。加えて、該トリアジン架橋が機械的攻撃を受けやすい傾向にあつたため、それらは高められた温度、特に 150℃ 以上で脂肪族アミンや水に対する耐性が不十分である。従つて、加工性の改善と共に、硬化したパーフルオロエラストマーにおけるこれらの特性の更なる改善が切望されていた。また、硬化操作においてしばしば用いられる毒性のある有機金属化合物の必要性を除去することも望ましいことである。

従つて、硬化したエラストマーの物理特性の

ル供給源を含有してなる改善方法を提供する。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ (メチル ビニル エーテル) 及びターポリマー中にニトリル硬化部位を提供するターモノマー (termonomer) によるターポリマーに関する。広範囲の種々のかかるターモノマーが使用しうるが、特に好ましいものは、パーフルオロ (8-シアノ-5-ノナル-3, 6-ジオキサ-1-オクテン) である。これらのターポリマー及びそれらの製造方法は Breszale、米国特許第 4, 218, 092 号に詳細に記載されており、ここに引用により取り入れる。

本発明は、上記パーフルオロ化されたターポリマー類がパーオキサイド協力剤とともに有機過酸化物を利用することにより効果的に架橋されるという発見に基づいている。

本発明の硬化方法は、該ターポリマー類を、反応条件下、有機過酸化物及び協力剤、そして好ましくは、約 1 日以上、好ましくは約 12 以上の

改善に結びつき、また最小の致しい条件下で硬化することができる硬化システムの開発への不断の努力が行われていた。

#### 発明の要約

本発明は、優れた加水分解安定性を示す硬化パーフルオロエラストマー及び、従来用いられてきた有機金属硬化化合物を必要としないその製造方法を提供する。

特に、本発明は、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 及びニトリル硬化部位モノマーの重合単位から製造された硬化パーフルオロエラストマー組成物において、パーフルオロエラストマーが炭素-炭素結合で架橋されてなる改善されたものを提供する。

更に本発明はテトラフルオロエチレン、パーフルオロ (アルキルビニルエーテル) 及びニトリル硬化部位モノマーの重合単位からなる型のパーフルオロエラストマーを反応条件下において架橋剤と接触させて架橋する方法において、架橋剤が有機過酸化物及び過酸化物協力剤フリーラジカ

ルを有する、有機性塩基と接触させることにより実施される。

本発明において用いることができる有機過酸化物には、過酸化物硬化反応で一般的に用いられる種類のアルキル過酸化物の広範な種類のものが含まれる。該有機過酸化物は、一般的にフッ素ポリマー 100 部当たり、該パーオキサイド約 1~3 部の量で存在する。特に満足するものであり、従つて好ましいものである 1 つの過酸化物硬化剤は、ハーキュレス社 (Hercules, Inc.) から商業的に入手しうる α, α'-ビス (1-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼンである。この硬化剤は、40% のポリマーバインダーを含有してなる組成物の状態で、Val-Cuo (VC) D-50 としてワイラフローザ社 (Wyrough-Loser, Inc.) から入手可能である。

広範な種類の過酸化物協力剤が、本発明においては使用しうる。

しかし、トリメタリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート及びトリメチロールプロパ



ントリノタクリレートが、優れた成績を与えることが見いだされ、これらの中でもトリメタリルイソシアレートが特に好ましいものである。過酸化剤は、一般的にフッ素ポリマー 100 部当たり、効力剤約 1〜3 部の量で存在する。

架橋反応は、有機過酸塩等、少なくとも約 10、好ましくは少なくとも約 12 の pKa を有するものの存在下に実施される。該有機過酸塩は、促進剤、加工助剤及び溶剤として作用し、引張り特性、モジュラス及び圧縮ヒズミを含んだ、硬化エラストマーの物理特性を改善することが見いだされた。特に満足すべきものであることがわかった。一つのかかる過酸塩は、アルドリッチ化学会社 (Aldrich Chemical Company) から Proton Sponge として商業的に入手可能な 1,8-ビス-(ジメチルアミノ)ナフタレンである。使用される場合、該有機過酸塩は、パーフルオロポリマー 100 部当たり、該過酸塩約 0.1〜1.0 部の量で一般的に存在する。約 0.4〜0.6 部が特に満足しうるものであることがわかった。

することが好ましい。

得られる硬化パーフルオロエラストマーは、炭素-炭素架橋部分を特徴とし、それにより著しい加水分解安定性がもたらされる。架橋された組成物の赤外分析から、TPI の加臭他の硬化系を用いた時に形成されるトリアジン結合が存在しないことが確認された。

本発明の硬化組成物は、水及びエチレンジアミンによる劣化に対する並はずれた抵抗性を含めて、広範な環境において長くべき安定性を示す。この組成物の加水分解安定性は、該エラストマーの優れた引張り特性を実質的に低減することなしに達成される。更に、本発明による過酸化剤硬化エラストマー類は、良好な長時間熱安定性を示す。これは、他のフルオロエラストマー類が過酸化剤硬化系を用いたときは熱安定性の著しい低減を示すという従来の経験から見ると、特に高くべきことである。

本発明を下記実施例により更に説明するが、その中では特に断らないかぎり、「部」及び「%

部フルオロポリマー 成物は、当業者には明らかであるように、エラストマー組成物の製造において通常用いられる種類の広範な種々の添加物、例えば顔料、充填材及び孔形成剤も含有することができる。

本硬化方法においては、該フルオロエラストマーは所要量の有機過酸化物、効力剤及び他の成分と、高められた温度で、慣用の手段例えば二本ロールミルにより混合される。要すべきことに、本発明の成分を用いた硬化反応は、他の技術を用いた硬化法の際に典型的に採用される温度よりも低い温度で実施できることが見出された。特別に、本発明の方法は、約 40〜70℃、好ましくは約 50〜60℃の温度で効果的に実施できる。

必要な硬化時間は、個々のポリマー及び採用される化合物調整量により変化するが、約 15〜30 分の硬化時間で十分であることが一般的である。硬化後には、窒素などの不活性雰囲気下、硬化温度よりも高い温度で、時間を延長して、公知の技術に従って該エラストマーをポストキュア

は重量基準である。

#### 実施例 I 及び比較例 A

実施例 I では、56.8/41/2.2 の割合の TFE/PNVP/8CNVE のパーフルオロエラストマー 100 部、カーボンブラック SAF 12 部、 $\alpha$ , $\alpha'$ -ビス(1-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド硬化剤 2.7 部を含有する K(YC) D-60 分散体 6.75 部、トリノタクリルイソシアレート過酸化剤 2 部、及び 1,8-ビス-(ジメチルアミノ)ナフタレン有機過酸塩 0.5 部を、60℃で二本ロールミル上で混合することにより、硬化パーフルオロエラストマーを得た。該混合物は 20 分間リング処理された。

比較例 A では、該パーフルオロエラストマーを 199℃で、テトラフェニル錫 3 部で硬化する以外は、上記手順を繰り返した。

得られた化合物試料を、電気加熱圧縮機で 177℃で、10 分間圧縮・硬化し、そして表 I にまとめた条件下、空腐蝕試験オープン中でポストキュ

アールした。該試料をひきつづき、物理特性につき試験した。

架橋度はモンサント可動板レオメーター(Mon santo Moving Disc Rheometer) (MDR) 中、177℃で測定した。

MDRと物理的試験の結果は表1にまとめてあり、図1においては比較例Aの組成物と、150、160及び177℃で比較されている。試験結果は、MDR測定の高いデルタ・トルク値で示されるように、本発明により用いられた過酸化物架橋剤が、TPTより格段に高い活性があることを示している。更に、本発明の過酸化物化合物は、TPT硬化法を用いて製造された組成物よりも、より迅速に、かつ低温で硬化できる、優れた架橋パーフルオロエラストマー組成物を提供する。本発明の組成物はまた、一般的に従前の圧縮硬化操作でより完全な硬化状態を達成し、また232℃、24時間という、より厳しくないポストキュアリング条件を必要とするだけである。表1に比較されている過酸化物硬化組成物とTPT硬化組成物について

の物理特性は、実質的に同等であり、本組成物は熱水環境に対して相当高い抵抗性を有する。

表1

実施例	比較例A	実施例1
化合物		
パーフルオロエラストマー	100	100
カーボンブラック	12	12
18-クラウン-6	0.3	0.3
TPT	3	-
K(VC)D-60	-	6.75
プロトンスポンジ (Prolon Sponge)	-	0.5
トリメチルアリル- イソシアヌレート	-	4

## 化合物の試験

MDR-30分トレース(Trace)

1"アーク(Arc)	199℃	177℃
最小	42.1	24.0
最大	81.5	130.2
トルク	39.4	106.2
t <sub>50</sub>	2.27	1.58
t <sub>90</sub>	26.31	6.94

## 化合物の硬化

## 圧縮硬化

時間(分)/温度℃	30/210	10/177
ポストキュア (N <sub>2</sub> 雰囲気下)	(PCN42) 6/90	
時間(時間)/温度℃	10/90~350	24/232 26/305

## 硬化エラストマーの物性

## 抗張力

M <sub>100</sub> , psi(MPa)	1017	854
T <sub>10</sub> , psi(MPa)	2192	2115
E <sub>10</sub> , %	158	184
硬度、ショアー-A	83	82

## コンプレッションセツト、%

70時間/204℃	25	39
-----------	----	----

## 体積膨張、%

水(3日、液状 H <sub>2</sub> O/232±5℃)	24	2
エチレンジアミン (7日/86-98℃)	85	19

しかして本発明の肝要しい実施態様としては、以下のものが挙げられる。

1. テトラフルオロエチレン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)及びニトリル含有モノマーの重合単位から製造される硬化パーフルオロエラストマー組成物において、該パーフルオロエラストマーが炭素-炭素結合で架橋されていることを特徴とする該組成物。

2. 該パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)がパーフルオロ(メチルビニルエーテル)である、項1記載の硬化パーフルオロエラストマー。

3. 該パーフルオロエラストマーが、約53〜79.9モル%のテトラフルオロエチレン、20〜46.9モル%のパーフルオロ(メチルビニルエーテル)及び0.1〜2.5モル%のニトリル含有モノマーから重合されたものである、項2記載の硬化パーフルオロエラストマー。

4. 該ニトリル含有モノマーが、本質的にパーフルオロ(8-シアノ-5-ノルボル-3,6-ジオキサ-1-オクテン)からなる、項3の硬化パーフルオロエラストマー。

5. 赤外分析で測定して、トリアジン結合が存在しないことを特徴とする、項1の硬化パーフルオロエラストマー。

6. 架橋剤が有機過酸化物及び過酸化物協力剤フリーラジカル供給源を含有してなることを特徴とする、パーフルオロポリマーを反応条件下架橋剤と接触させることによる、テトラフルオロエチ

ビス(1-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼンからなる、項7の方法。

14. 該過酸化物協力剤フリーラジカル供給源が、トリメタリルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート及びトリノチロールプロパントリメタクリレートからなる群から選ばれるものである、項7の方法。

15. 該過酸化物協力剤フリーラジカル供給源が、本質的にトリメタリルイソシアヌレートからなる、項14の方法。

#### 4. 図面の簡単な説明

図面は、本発明の硬化パーフルオロエラストマー類を、従前の硬化システムを用いて得られたものと比べた際の、性能の特徴を图示したものである。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・デ・ニモア  
ス・アンド・カンパニー

代理人 弁理士 小田島 平 吉

外1名

レン、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)及びニトリル硬化部位モノマーの重合単位を含有してなる型のパーフルオロポリマーの架橋方法。

7. 該有機過酸化物及び過酸化物協力剤がそれぞれパーフルオロポリマー100部当たり約1〜3部の量で存在する項6の方法。

8. 該架橋剤が、更に約10より大きい $pK_a$ を持つ有機塩基の約0.1〜1.0部を含有してなる、項7の方法。

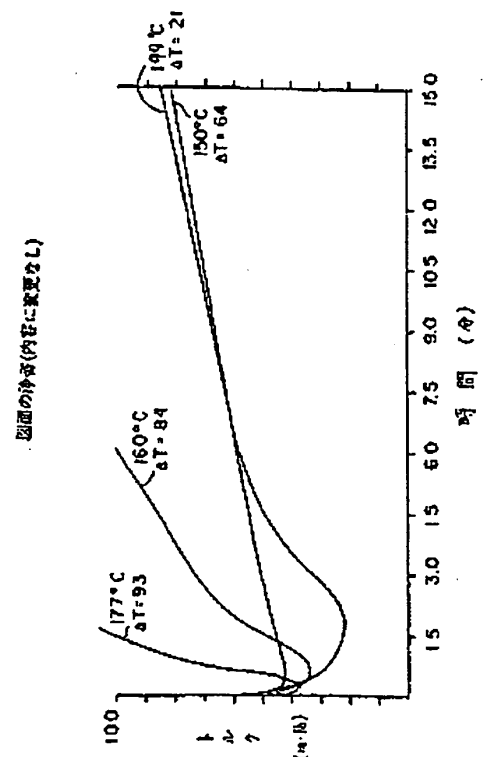
9. 該有機塩基が約12より大きい $pK_a$ をもつ、項8の方法。

10. 該有機塩基が本質的に1,8-ビス-(ジメチルアミノ)ナフタレンからなる、項9の方法。

11. 該パーフルオロポリマーが、約40〜70℃の温度で該架橋剤と接触せしめられる、項6の方法。

12. 該パーフルオロポリマーが約50〜60℃の温度で該架橋剤と接触せしめられる、項11の方法。

13. 該有機過酸化物が、本質的に $\alpha, \alpha'$ -



手続補正書 (方式)

平成2年3月8日

特許庁長官 吉田文雄 殿

1. 事件の表示

平成1年特許第297766号

2. 発明の名称

硬化パーフルオロエラストマー類及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・  
アンド・カンパニー

4. 代理人 テ107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自動車会館  
氏名(6078)弁理士 小田島 平吉

電話 585-2256

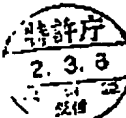


5. 補正命令の日付 平成2年2月27日(発送日)

6. 補正の対象

図面

式  
書  
表



7. 補正の内容

別紙のとおり

図面の修正 (内容に変更なし)